



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 234 941 A1

4(51) G 01 N 31/10

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 01 N / 273 633 6	(22)	28.02.85	(44)	16.04.86
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD				
(72)	Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Keck, Michael, Dipl.-Chem.; Neumann, Ulrich, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren und Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung				

(57) Verfahren und Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen mit dem Ziel, den Kostenaufwand für die katalytische Prüfung von Katalysatoren zu verringern. Die Aufgabe, Verfahren und Anordnung zu entwickeln, die mit geringem Aufwand zuverlässige Konngroßen liefern, wird gelöst, indem man sieben bis zehn parallelgeschaltete und in einem Strahlungssofen beheizte Reaktionsrohre mit 0,05 bis 3 g Katalysatorprobe beschickt, die Gasstromungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallelgeschalteten Drosseln einstellt, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende, gereinigte Gasströmung zudosiert, die Probenahme mittels der an den Reaktionsrohrausgängen gekoppelten Probennehmer eines Probengebersystems gleichzeitig vornimmt, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorschüttungen von mindestens drei Reaktionsrohren angeordneten Thermolemente vornimmt. Die Spannungen der Thermolemente werden mit einem rotierenden Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeleitet. Die Anordnung besteht aus sieben bis zehn parallelgeschalteten Reaktionsrohren. Vor den Reaktionsrohringängen ist jeweils eine Drossel angeordnet. In die zu den parallelgeschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung ist eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebunden. Jeder Reaktionsrohrausgang ist mit einem Probengeber eines Probengebersystems für den Gaschromatographen, bestehend aus sieben bis zehn parallelgeschalteten Probengebern, gekoppelt. Die Reaktionsrohre sind in einem Strahlungssofen angeordnet. Mindestens drei der sieben bis zehn Reaktionsrohre enthalten ein Thermolement. Die Thermolemente sind über einen rotierenden Abgreifer mit dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zeitweise verbunden.

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen mit Integralströmungsreaktoren im Temperaturbereich von 293 bis 993 K nach vorhergehender Katalysatoraktivierung, dadurch gekennzeichnet, daß sieben bis zehn parallelgeschaltete Reaktionsrohre, die in einem Strahlungssofen beheizt werden, mit 0,05 bis 3 g der verschiedenen Katalysatorproben beschickt werden, die Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallelgeschalteten Drosseln eingestellt werden, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende, gereinigte Gasströmung zudosiert wird, die Probenahme mittels der an den Reaktionsrohrausgängen gekoppelten Probennehmer eines Probengebersystems gleichzeitig vorgenommen wird, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert werden und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorerschüttungen von mindestens drei Reaktionsrohren angeordneten Thermoelementen erfolgt, indem die Spannungen der Thermoelemente der Reaktionsrohre nacheinander mittels rotierender Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeleitet werden, wobei die Übertragungszeit für jedes Thermoelement 1,5 bis 4 sec beträgt.
2. Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung, dadurch gekennzeichnet, daß sieben bis zehn Reaktionsrohre parallel geschaltet sind, vor jedem Reaktionsrohr eine Drossel angeordnet ist, in die zu den parallel geschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebunden ist, jeder Reaktionsrohrausgang mit einem Probennehmer eines Probengebersystems für den Gaschromatographen, bestehend aus sieben bis zehn parallelgeschalteten Probennehmern, gekoppelt ist, die Reaktionsrohre in einem Strahlungssofen angeordnet sind und daß in mindestens drei der sieben bis zehn Reaktionsrohre ein Thermoelement hineinragt und die Thermoelemente über einen rotierenden Abgreifer mit dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zeitweise verbunden sind.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit von Versuchskatalysatoren und technischen Katalysatoren zum Zwecke der Qualitätskontrolle und für die Vorbereitung des Einsatzes der Katalysatoren in Produktionsanlagen mit geringen Wärmetönungen.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist schon seit langem bekannt, daß die katalytische Wirksamkeit von Katalysatoren mittels Mikroreakorteknik in Laboratorien und Technika geprüft wird. Dabei sind in zahlreichen Fällen die Mikroreaktoren mit Gaschromatographen gekoppelt, mit denen eine Analyse der Reaktionsprodukte vorgenommen wird. Über den Einsatz einer solchen Mikroreakorteknik berichtet bereits E. BAYER (Angew. Chemie 69, 732 [1957]). Diese Methode ist durch die US-Patenschrift 2 905 539 bekannt. Bei den katalytischen Untersuchungen wird die Wirksamkeit der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur, des Drucks, der Gaszusammensetzung und anderen Untersuchungsparametern geprüft. Es ist ferner bekannt, daß für viele heterogen katalysierte Reaktionen im technischen Maßstab Mehrrohrreaktoren eingesetzt werden. Dabei treten die Reaktionskomponenten gasförmig an einem Ende des Mehrrohrreaktors ein und durchströmen die einzelnen Rohre, in denen der Katalysator angeordnet ist. Hierbei wandeln sich die Ausgangsstoffe um und die gasförmigen Reaktionsprodukte treten an den Reaktoräugen aus und verlassen gesammelt die Reaktoranlage.

Die BRD OS 2 714 939 nutzt einen technischen Mehrrohrreaktor zur Überprüfung der katalytischen Wirksamkeit von Katalysatoren aus, indem ein Rohr mit Versuchskatalysator gefüllt wird, das aus diesem Rohr austretende gasförmige Reaktionsprodukt aufgefangen und analysiert wird. Für die Lösung von Suchforschungsproblemen sowie für die Qualitätskontrolle von technischen Katalysatoren ist diese Methode nur bedingt einsetzbar, da der Katalysatorprobenaufwand sehr groß ist und eine exakte Temperaturführung nicht möglich ist. Zudem besitzt diese Methode, wie auch die herkömmlichen Prüfvorrichtungen, den Nachteil, daß der Aufwand an Zeit, Material und Energie relativ hoch liegt.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Katalysatoren in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen zum Zwecke der Qualitätskontrolle und für die Vorbereitung des Katalysatoreinsatzes in Produktionsanlagen mit einem geringen Kostenaufwand.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der Wirksamkeit von Katalysatoren in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen zu entwickeln, die es gestatten, mit einem möglichst geringen Zeit-, Energie- und Materialaufwand zuverlässige und aussagekräftige Kenngrößen für die katalytische Aktivität von Versuchs- und technischen Katalysatoren zu erhalten.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen mit Integralströmungsreaktoren im Temperaturbereich von 293 bis 993 K nach vorhergehender Katalysatoraktivierung gelöst, indem erfindungsgemäß sieben bis zehn parallel geschaltete Reaktionsrohre, die in einem Strahlungssofen beheizt werden, mit 0,05 bis 3 g der verschiedenen Katalysatorproben beschickt werden, die Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallel geschalteten Drosseln eingestellt werden, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende, gereinigte Gasströmung zudosiert wird, die Probenahme mittels der an den Reaktionsrohrausgängen gekoppelten Probennehmer eines Probengebersystems gleichzeitig vorgenommen wird, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert werden und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorerschüttungen von mindestens drei Reaktionsrohren angeordneten Thermoelementen erfolgt, indem die Spannungen der Thermoelemente der Reaktionsrohre nacheinander mittels rotierender Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeleitet werden, wobei die Übertragungszeit für jedes Thermoelement 1,5 bis 4 sec beträgt. Diese Aufgabe wird weiterhin durch eine Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung erfindungsgemäß gelöst, indem sieben bis zehn Reaktionsrohre parallel geschaltet sind, vor jedem Reaktionsrohr eine Drossel angeordnet ist, in die zu den parallel geschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebunden ist, jeder Reaktionsrohrausgang mit einem Probennehmer eines Probengebersystems für den Gaschromatographen, bestehend aus sieben bis zehn parallel geschalteten Probennehmern, gekoppelt ist, die Reaktionsrohre in einem Strahlungssofen angeordnet sind und daß in mindestens drei der sieben bis zehn Reaktionsrohre ein Thermoelement hineinragt und die Thermoelemente über einen rotierenden Abgreifer mit dem

Sollwertgeber der Temperaturregung des Strahlungssofens zeitweise verbunden sind. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die kurzzeitige nacheinanderfolgende Temperaturregung von mindestens drei der sieben bis zehn Reaktoren zu einer solchen Temperaturkonstanz führt, daß mit der erfindungsgemäßen Anordnung reproduzierbare katalytische Kenndaten bei der Prüfung der Katalysatoren in Reaktionen mit geringen Wärmetönungen erhalten werden.

Wesentlich für die Erfindung ist, daß die Strömungsgeschwindigkeit in jedem einzelnen Reaktionsrohr getrennt eingestellt werden kann. Ferner ist für die erfolgreiche Anwendung der erfindungsgemäßen Anordnung wesentlich, daß jeder Reaktorausgang der sieben bis zehn Reaktoren mit jeweils einem Probegeber verbunden ist, wobei die Probegeber untereinander und mit dem Gaschromatographen so gekoppelt sind, daß die Probenahme gleichzeitig und die Dosierung in den Gaschromatographen nacheinander erfolgen kann. Zudem ist von großer Wichtigkeit, daß als Ofen ein Strahlungssofen eingesetzt wird. Das Prinzip der Versuchsanordnung kann sowohl für katalytische Untersuchungen unter Normaldruck als auch für Untersuchungen unter erhöhtem Druck genutzt werden. Die Gesamtstellungen sowie die Probendosiervorgänge können manuell bzw. automatisch vorgenommen werden. In der bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anordnung erfolgen die Gesamtstellungen und Dosiervorgänge automatisch. Mit dem Auslösen des Dosiervorganges wird eine mikrorechnergestützte Auswerteeinheit zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Betrieb genommen. Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel

Die acht einzelnen Reaktoren der Mehrfachreaktoranlage werden mit den chlorierten  $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ -Versuchskatalysatoren A, B, C, D, E, F, G und H beschickt, wobei die Katalysatoreinwaage 250 mg beträgt. Die Katalysatoren werden unter Wasserstoffströmung in einem Strahlungssofen temperaturprogrammiert auf 300 °C hochgeheizt und 1 h bei dieser Temperatur ausgeheizt. Anschließend wird bei dieser Temperatur durch die Katalysatorschicht ein n-Hexan-Wasserstoffgemisch geleitet. Die Katalysatorbelastung beträgt 1,1 g n-Hexan/g Kat h bei einem  $\text{H}_2$ -n-Hexan-Molverhältnis von 12:1. Die Herstellung dieses Gemisches erfolgt durch Einspritzen von n-Hexan mit einer Mikrodosiervorrichtung in die zentrale Wasserstoffleitung. Der Einspritzstelle ist ein Mischgefäß nachgeschaltet. Der Ausgang des Mischgefäßes führt zu einem Gasverteiler, an dem acht durchflußgeregelte Drosseln angeschlossen sind. Der Gasdruck in den Leitungen bis zu den Drosseln beträgt 0,2 MPa. Mit den durchflußgeregelten Drosseln sind über Tauchungen die acht Reaktoren verbunden. Zur Messung und Steuerung der Temperatur in den Reaktoren ragt jeweils in die Katalysatorschicht der Reaktoren 1, 3, 5 und 7 ein Thermoelement. Die Temperaturregung der Reaktoren erfolgt derart, daß die Thermospannungen der Thermoelemente der vier Reaktoren über einen rotierenden Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperaturregung des Strahlungssofens zugeführt werden, wobei die Meßzeit für jedes Thermoelement 2 sec beträgt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wird mit dem Probegebersystem eine gleichzeitige Probenahme an den acht Reaktorausgängen vorgenommen. Anschließend werden die Proben automatisch nacheinander dem Gaschromatographen zur Analyse der Reaktionsprodukte zugeführt.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse dargestellt!

Tabelle 1

Katalytische Kenndaten der nach dem Ausführungsbeispiel charakterisierten  $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren

Katalysator	n-Hexan-Umsatz in Mol %	Selektivität der 2,2-Dimethylbutanbildung in Mol %
A	22,4 ± 0,5	6,0 ± 0,3
B	38,9 ± 0,8	12,5 ± 0,4
C	36,2 ± 0,9	11,8 ± 0,2
D	44,5 ± 1,6	15,7 ± 0,4
E	18,6 ± 0,6	8,4 ± 0,3
F	38,9 ± 1,1	2,8 ± 0,6
G	28,5 ± 0,3	10,4 ± 0,3
H	31,2 ± 0,4	10,9 ± 0,5

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß mit der erfindungsgemäßen Anordnung in kurzer Zeit und mit geringem Kostenaufwand zuverlässige Daten erhalten werden.

L14 ANSWER 71 OF 143 CA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 105:233136 CA

TI Method and apparatus for **catalyst** activity determination

IN Schoedel, Rainer; Keck, Michael; Neumann, Ulrich

PA VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Ger. Dem. Rep.

SO Ger. (East), 3 pp.

PI DD 234941 A1 19860416 DD 1985-273633 19850228

AB **Catalyst** activity is detd. in reactions with an integral flow **reactor** at 293-993 K. Seven-to-ten **parallel** reaction tubes heated in a radiant furnace are loaded with 0.05-3 g of different **catalyst** samples. The gas flow velocity is regulated at 2-30 L/h with **parallel**-switched throttles. The purified gas stream conducted centrally to the flow regulator doses the converting substrate. The samples are taken up simultaneously by means of the sample transmitter coupled to the reaction tube outlet. The samples are sent in succession to the gas chromatog. and the temp. control of the radiant furnace involves thermoelements arranged in the **catalyst** ballast of  $\geq 3$  reaction tubes. The method and arrangement require a short time and are low in cost. Data are **presented** for hexane conversion to 2,2-dimethylbutane on a Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **catalyst**.

BEST AVAILABLE COPY